

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-069590

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/58

(21)Application number : 2000-265046

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 01.09.2000

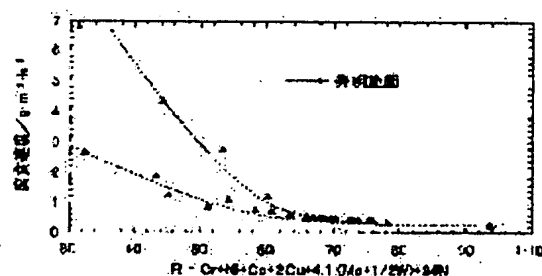
(72)Inventor : KIMURA HIDETO  
EBARA RYUICHIRO  
SATO MASAHIRO

## (54) HIGH CORROSION RESISTANT CLAD STEEL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a material having excellent corrosion resistance, mechanical properties and economical efficiency to e.g. an oxidative decomposition treatment plant using high-temperature high-pressure fluids.

**SOLUTION:** In the high corrosion resistant clad steel, carbon steel is used as a base material and stainless steel which has a composition consisting of  $\leq 0.02\%$  C,  $\leq 1.0\%$  Si,  $\leq 2.0\%$  Mn, 20-27% Cr, 17-45% of (Ni+Co), 2-5% of (Mo+1/2W), 0.01-0.3% N, 0.1-3% Cu and the balance essentially iron and satisfying relation  $Cr+Ni+Co+2Cu+4.1(Mo+1/2W)+24N \geq 62$  is used as a cladding material. Further, either or both of  $\leq 0.01\%$  B and  $\leq 0.5\%$  Zr, one or more kinds among  $\leq 0.02\%$  Cr,  $\leq 0.1\%$  Al,  $\leq 0.04\%$  La,  $\leq 0.04\%$  Ce and  $\leq 0.1\%$  Y, or one or more kinds among  $\leq 0.5\%$  Ti,  $\leq 0.8\%$  Nb,  $\leq 1.6\%$  Ta and  $\leq 1\%$  V can be added to the cladding material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-69590

(P2002-69590A)

(43) 公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 2 2 C 38/00  
38/58

識別記号

3 0 2

F I

C 2 2 C 38/00  
38/58

ターマコト(参考)

3 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-265046(P2000-265046)

(22) 出願日 平成12年9月1日(2000.9.1)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 木村 秀途

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 江原 隆一郎

高松市幸町1番1号

(72) 発明者 佐藤 正大

高松市林町2217番43号

(74) 代理人 100097272

弁理士 高野 茂

(54) 【発明の名称】 高耐食クラッド鋼

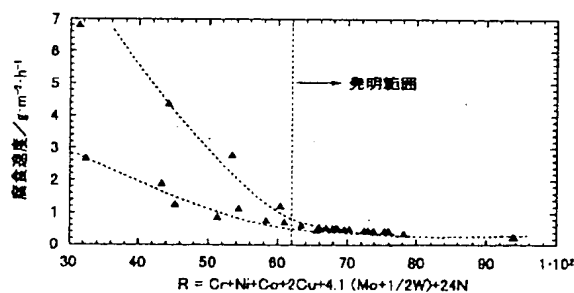
(57) 【要約】

【課題】 高温高圧流体を利用した酸化解処理プラント等に、耐食性と機械的性質、経済性に優れた材料を提供する。

【解決手段】 炭素鋼を母材とし、C:0.02%以下、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:20~27%、Ni+Co:17~45%、Mo+1/2W:2~5%、N:0.01~0.3%、Cu:0.1~3%を含み、残部が実質的に鉄であり、次の式を満たすステンレス鋼を合せ材とする高耐食クラッド鋼。

$$Cr+Ni+Co+2Cu+4.1(Mo+1/2W)+24N \geq 62$$

合せ材には、B:0.01%以下、Zr:0.5%以下のうち1種以上、Ca:0.02%以下、Al:0.1%以下、La:0.04%以下、Ce:0.04%以下、Y:0.1%以下のうち1種以上、又はTi:0.5%以下、Nb:0.8%以下、Ta:1.6%以下、V:1%以下のうち1種以上を添加できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素鋼を母材とし、化学成分がmass%で、C:0.02%以下、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:20~27%、Ni+Co:17~45%、Mo+1/2W:2~5%、N:0.01~0.3%、Cu:0.1~3%を含み、残部が実質的に鉄であり、各元素のmass%をそれぞれの元素記号で表すとき次の式を満たすステンレス鋼を合せ材とする高耐食クラッド鋼。

$$\text{Cr} + \text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu} + 4.1(\text{Mo} + 1/2\text{W}) + 24\text{N} \geq 62$$

【請求項2】 合せ材の化学成分が、請求項1記載の化学成分に加えてさらに、mass%で、B:0.01%以下、Zr:0.5%以下のうち1種以上を含むことを特徴とする高耐食クラッド鋼。

【請求項3】 合せ材の化学成分が、請求項1または請求項2記載の化学成分に加えてさらに、mass%で、Ca:0.02%以下、Al:0.1%以下、La:0.04%以下、Ce:0.04%以下、Y:0.1%以下のうち1種以上を含むことを特徴とする高耐食クラッド鋼。

【請求項4】 合せ材の化学成分が、請求項1ないしは請求項3記載の化学成分に加えてさらに、Ti:0.5%以下、Nb:0.8%以下、Ta:1.6%以下、V:1%以下のうち1種以上を含むことを特徴とする高耐食クラッド鋼。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有毒廃棄物の処理も可能な超臨界水・亜臨界水酸化プラント等における高温高压流体利用技術関連の装置材料に関する。

【0002】

【従来の技術】全社会的に環境保全への関心が高まる中、含塩素系有機化合物に代表される難分解性の有毒物質の処理が今後の大きな問題としてクローズアップされている。これらの分解処理の決め手となる技術として昨今注目されているのが、高温高压流体を利用した酸化処理技術である。

【0003】物質が所定の温度・圧力条件を超えると、液体と気体が渾然一体となった超臨界流体状態となり、その手前の亜臨界流体状態も含めて、物質の化学反応に極めて活性な反応場を提供する。このような状態において、水は非常に安定かつ安全な物質として、超臨界および亜臨界の状態での廃棄物処理への応用が種々試みられており、有害有機化合物の酸化分解の媒体として、現在最も広く用いられているものの一つである。

【0004】超臨界水による酸化分解法は、基本的技術自体はほぼ確立された状況にあるが、実用的には材料の耐食性に課題を残している。即ち、極めて高い反応性を有する化学反応場に接する装置材料そのものが、現状では腐食損傷を激しく受けている。

【0005】そこで、高耐食性のNi基合金が主に使用されている。また、チタン酸化物および炭・窒化物、ジルコニウムおよびアルミニウム酸化物等のセラミクス材料も、一般に耐食性が良好であることから、一部検討され

ている。

【0006】その他、一般にクリープ強度、耐水蒸気酸化特性、及び耐高温腐食性が必要とされるボイラ等には、オーステナイト系耐熱鋼が使用されてきている。特にボイラは、使用環境が苛酷化しつつあり、十分な耐食性と優れた高温強度を目的として、オーステナイト系耐熱合金が開発されている。

【0007】例えば、特開平6-322488号公報には、質量%で、C:0.02%未満、Si:1.5%以下（実施例では0.47~0.50%）、Mn:0.3~1.5%、P:0.02%以下、S:0.005%以下、Cr:18~26%、Ni:20~40%、W:0.5~10.0%、Nb:0.05~0.4%（実施例では0.18~0.23%）、Ti:0.01~0.2%、B:0.003~0.008%、N:0.05~0.3%（実施例では0.008~0.147%）を含有し、さらに必要に応じて、Mo:0.5~2.0%および/またはMg:0.001~0.05%、Ca:0.001~0.05%、希土類元素:0.001~0.15%のうち1種または2種以上を含有するオーステナイト系耐熱合金が提案されている。

【0008】特開2000-129403号公報には、C:0.01~0.20%（好ましくは0.035~0.15%）、Si:3.0%以下（好ましくは0.5~2.0%）、Mn:0.01~3.0%、Ni:15.0~40.0%、Cr:15.0~30.0%、Mo:0.01~1.0%、W:2.0~8.0%、Nb:0.05~0.8%、Ti:0.2%以下、B:0.006%以下、N:0.05~0.25%（好ましくは0.07~0.02%）を含有し、W/Moが2以上及びFe20~55%を有すること、更にTa0.01~0.5%、Zr0.001~0.2%、Hf0.001~0.2%の1種以上を含有するオーステナイト系耐熱合金とそれを用いたボイラ用過熱管が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの材料には次のような問題点がある。まず、Ni基合金については、高価であり大規模な実用プラントを想定した場合、材料コストは膨大なものとなり、廃棄物処理との費用対効果等のバランスに大きな課題を抱えている。セラミクス材料は、一般に熱衝撃による破損が起こりやすく、実用上の信頼性に欠けるのが現状である。

【0010】熱衝撃等に対する信頼性の観点からは、前述のボイラ用のオーステナイト系耐熱鋼を用いることも考えられる。しかし、これらの材料は、主として高温腐食環境への耐久性を狙った成分設計がなされていることから、超臨界水および亜臨界水が遷移する酸化・腐食環境においては、主として湿食が腐食を支配する条件での耐食性に問題を有する。即ち、特開平6-322488号公報記載の技術、特開2000-129403号公報記載の技術ともに、湿食に対する耐食性を向上できるCu、Mo等の元素添加の最適化への考慮は十分なされていないか、全く添加されない。即ち、湿食域での全面腐食の観点から問題である。

【0011】本発明は、上記の課題を解決し、高温高压流体を利用した有毒廃棄物の酸化分解処理プラント等における装置材料、優れた耐食性と機械的性質への高い信頼性を有し、なおかつ経済性にも優れた高耐食クラッド

鋼を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、次の発明により解決される。その発明は、炭素鋼を母材とし、化学成分がmass%で、C:0.02%以下、Si:1.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:20~27%、Ni+Co:17~45%、Mo+1/2W:2~5%、N:0.01~0.3%、Cu:0.1~3%を含み、残部が実質的に鉄であり、次の式を満たすステンレス鋼を合せ材とする高耐食クラッド鋼である。

【0013】 $Cr+Ni+Co+2Cu+4.1(Mo+1/2W)+24N \geq 62$   
式中の元素記号は各元素のmass%を示す。

【0014】ここでさらに、合せ材にはmass%で、下記①~③のいずれかを添加してもよい。

① B:0.01%以下、Zr:0.5%以下のうち1種以上

② Ca:0.02%以下、Al:0.1%以下、La:0.04%以下、Ce:0.04%以下、Y:0.1%以下のうち1種以上

③ Ti:0.5%以下、Nb:0.8%以下、Ta:1.6%以下、V:1%以下のうち1種以上

また、上記①、②、③を適宜組合せて添加することでもきる。

【0015】この発明は、超臨界水による酸化分解法に用いる材料として、高価なNi基合金の代わりに、鉄基のステンレス鋼を合せ材とするクラッド鋼を適用することを検討する中でなされた。種々の添加元素の組合せについて鋭意検討を行った結果、Niの添加量を大幅に増加することなく、酸化分解処理における耐食性を確保することに成功した。

【0016】本発明のクラッド鋼の母材は、普通鋼、高張力鋼等の、機械的性質、経済性に優れた炭素鋼を選択して使用することができる。

【0017】本発明の合せ材における化学成分の限定理由について以下に述べる。

【0018】C:0.02%以下

CはCrと結合して炭化物を形成し、Crによる鋼の耐高温腐食性向上効果を減少させるため、その含有量は少ないことが望ましい。C量が0.02%以下であれば、耐食性の劣化は僅かであるため、添加量を0.02%以下とする。

【0019】Si:1.0%以下

Siは脱酸剤として有効であるが、1.0%を超えると金属間化合物の析出を著しく加速し、熱間加工性を低下させる。従って、Siの添加量を1.0%以下とする。

【0020】Mn:2.0%以下

Mnは脱酸剤であり、熱間加工性を向上させるため2.0%以下を含んでもよい。2.0%を超えると耐食性を低下させる。従って、Mnの添加量を2.0%以下とする。

【0021】Cr:20~27%

Crは鋼の耐高温腐食性を向上させる重要な働きを持つ。高温高压酸化プロセス環境においては、20%未満の添加ではその効果は十分ではない。一方、Crを27%を超えて添加すると、脆い金属間化合物が析出し易くなり、高温

における機械的性質や加工性が劣化する。従って、Crの添加量を20~27%の範囲内とする。

【0022】Ni+Co:17~45%

Niは高温において生じる鋼表面の保護皮膜中に入り、保護皮膜の密着性を改善することを通じて、高温高压酸化プロセス環境での耐食性を向上させる。この効果に関して、CoはNiと等価であるため、合計してNi+Coの添加量として扱う。Ni+Coの添加量が17%未満では、耐食性の向上効果は顕著ではない。一方、Ni+Coを45%を超えて添加してもその効果は飽和するばかりか、経済性を損なうようになる。従って、Ni+Coの添加量を17~45%の範囲内とする。

【0023】Mo+1/2W:2~5%

Moは孔食型の腐食に対して鋼材の耐食性を向上させる顕著な効果を有する。その効果は、2%未満のMoの添加では顕著ではなく、一方、5%を超えて添加すると、耐高温酸化性が劣化する。また、Wはmass%ではその1/2の量、即ち1/2WでMoと等価であるため、合計してMo+1/2Wの添加量として扱う。従って、Mo+1/2Wの添加量を2~5%の範囲内とする。

【0024】N:0.01~0.3%

Nは孔食型の腐食に対する鋼材の耐食性を向上させる効果を持つと同時に、鋼のオーステナイト組織を安定化させ、脆い金属間化合物が析出するのを抑止する効果を有する。これらの効果を得るには、0.01%以上の添加が必要であるが、0.3%を超える添加では製鋼コストが上昇し、経済性が損なわれる。従って、Nの添加量を0.01~0.3%の範囲内とする。

【0025】Cu:0.1~3%

Cuは鋼の耐酸性を向上させるが、0.1%未満の添加ではその効果は十分ではなく、3%を超えて添加すると熱間加工性を劣化させる。従って、Cuの添加量を0.1~3%の範囲内とする。本発明における合せ材としては、以上の化学成分を基本成分とし、さらに各種特性を向上させるため、下記元素の添加が可能である。

【0026】B,Zr: B $\leq$ 0.01%, Zr $\leq$ 0.5%のうち1種以上

Bは、少量の添加により粒界強度の向上に効果があるが、0.01%を超えて添加すると溶接高温割れの傾向を著しくする。従って、Bを添加する場合は0.01%以下とする。Zrも、同様に粒界強度の向上に効果があるが、0.5%を超えて添加すると溶接高温割れの傾向を著しくする。従って、Zrを添加する場合は0.5%以下とする。

【0027】Ca,Al,La,Ce,Y: Ca $\leq$ 0.02%, Al $\leq$ 0.1%, La $\leq$ 0.04%, Ce $\leq$ 0.04%, Y $\leq$ 0.1%のうち1種以上

Ca,Al,La,Ce,Yは、1種以上を少量添加することにより、表面に緻密な酸化膜を形成し、あるいはCr酸化物中に取り込まれて、耐高温酸化性を向上させる。しかし、Caでは0.02%、Alでは0.1%、Laでは0.04%、Ceでは0.04%、Yでは0.1%を超えて添加すると、鋼の熱間加工性を劣化させ表面疵も発生しやすくなる。従って、Ca,Al,La,C

e, Yを添加する場合は、Ca:0.02%以下、Al:0.1%以下、La:0.04%以下、Ce:0.04%以下、Y:0.1%以下のうち1種以上を選択して添加する。

【0028】Ti, Nb, Ta, V: Ti $\leq$ 0.5%, Nb $\leq$ 0.8%, Ta $\leq$ 1.6%, V $\leq$ 1%のうち1種以上

Ti, Nb, Ta, V は、鋼中の炭素と結合して炭化物を形成し、Cr炭化物の生成を抑制することにより、耐食性劣化を減じることができる。しかし、Tiでは0.5%、Nbでは0.8%、Taでは1.6%、Vでは1%を超えて添加すると、脆い金属間化合物が析出しやすくなる。従って、Ti, Nb, Ta, Vを添加する場合は、Ti:0.5%以下、Nb:0.8%以下、Ta:1.6%以下、V:1%以下のうち1種以上を選択して添加する。

【0029】化学成分の限定式:  $Cr+Ni+Co+2Cu+4.1(Mo+1/2W)+24N\geq 62$

高温高圧水酸化環境における腐食速度に及ぼす化学成分の影響については、次の式(1)の耐食性指数Rにより評価することができる。

【0030】

$$R = Cr+Ni+Co+2Cu+4.1(Mo+1/2W)+24N \quad (1)$$

ここで、元素記号は各元素のmass%を示す。

【0031】式(1)の値により、塩素イオンを含む高温高圧水酸化環境での装置材料の腐食速度は、図1に示すように良好に整理される。この図より、式(1)の値が62以上においては、腐食速度は0.5q/m<sup>2</sup>h以下となり、上記装置材料として許容される耐食性レベルを確保できる。それとともに、腐食速度の変動も急速に収束し、安定した耐食性能を示すようになる。以上から、式(1)の値が62以上となるように化学成分を規定する。これは、不等式で表すと、

$$Cr+Ni+Co+2Cu+4.1(Mo+1/2W)+24N\geq 62 \quad (2)$$

となる。

【0032】なお、これらの手段において「残部が実質的に鉄である」とは、本発明の作用・効果無くさない限り、不可避免の不純物をはじめ、他の微量元素を含有するものが本発明の範囲に含まれることを意味する。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の実施に当たっては、上記の合せ材の化学成分に基づき、通常のステンレス鋼と同様の方法で製造したステンレス鋼を合せ材とし、炭素鋼を母材としてクラッド鋼を製造できる。すなわち、これら両者を組合せて、所謂サンドイッチ型あるいはオープン型等、自由な形状のスラブとして溶接組立し、界面を真空脱気・封止した後、加熱圧延して鋼板として製造する。

【0034】本発明の合せ材に用いるステンレス鋼の化学成分は、超臨界水・亜臨界水環境での装置材料の腐食と実用性に関する検討に基づくものである。検討を通じて、高温高圧水環境での媒体の酸化性はもとより、分解処理過程で発生する塩酸による局所的な腐食が、材料損傷を加速している可能性が大きいことが明らかとなっ

た。

【0035】そもそも、本発明の対象とする含塩素系で酸化力も大きい環境では、高温腐食と湿食、特に局部腐食に近い腐食機構が、重複して材料損傷を速めていると考えられる。しかし、耐高温腐食性の向上と、局部腐食環境での耐食性向上は、合金設計の観点からは多くの点で相容れないものであり、両立させることが難しい。

【0036】そこで、新たな視点からの耐食性向上技術について鋭意検討を行い、その過程で、高温で生じた酸化皮膜の安定性が、従来言われているCr含有量のみならず、Niの含有量に基づき影響されることを見出した。検討の結果、酸化皮膜がCr酸化物主体でしかNiが含まれると、皮膜の合せ材母相への密着性と保護性が向上する傾向があることを突き止めた。

【0037】この傾向について考察すると、密着性向上には、酸化皮膜自体の延性の僅かな増加、酸化物と母相（ステンレス鋼）の線膨張率差の縮小が関連している。また、保護性の向上には、Fe-Cr系酸化物と比較した場合の、Ni-Cr系酸化物中での酸素等の拡散速度の減少等が関連していると考察される。従来、高価にして敬遠されながらも、Ni基合金を高温高圧水プラントの用途に適用途せざるを得なかった背景がここにある。

【0038】そこで、酸化皮膜へのNiの固溶が高温腐食と湿食の重畳した環境への耐性に有効である以上、皮膜の特性を改善するに十分なNi量があればよいことになる。このようなNi添加量の最小量さえ確保すれば、鉄基のステンレス鋼であっても、十分優れた耐食性が発揮できる筈であり、これを合せ材としてクラッド鋼とすれば経済性は飛躍的に向上するとの考え方に基づき実験を継続した。

【0039】実験では、Cr, Ni, Fe他の元素の添加量を変化させて組合わせた組成の合金を準備した。検討を通じ、ある量以上にNiを添加しても、酸化皮膜の組成は飽和し、密着性は飽和するという知見が得られた。添加量としては、Crを20%以上とする必要があること、これとほぼ同量のNiの添加が、皮膜特性の飛躍的な向上をもたらすこと等を明らかにした。さらに、酸化皮膜の安定性の向上に役立つ元素として、N, Mo, Cu等もいることが明らかとなった。

【0040】しかし、MoおよびWの添加については、耐局部腐食性の向上は期待できるものの、クラッド鋼の製造時の熱履歴により耐食性が劣化する傾向があった。これは、特に900～1100℃の最終圧下後の冷却過程において、結晶粒界にCr, Ni等との金属間化合物を析出しやすくし、耐食性に有効な化学成分を減少させるためである。このように、MoおよびWの添加量には制限があることが明らかとなった。

【0041】実際の装置材料として役立つためには、材料の加工性、延性、溶接性等が優れていることは極めて重要である。その観点からは、合せ材の金属組織がオー

ステナイト組織となることを想定して添加元素を設定すれば、クラッド鋼の曲げ加工性や耐剥離性は良好であるほか、溶接性も良好である。

【0042】本発明は、以上の考え方に基づき、高温高圧水環境での耐食性に優れたクラッド鋼を提供する。化学成分については、好ましくは次のようにするとよい。

【0043】P: 0.002~0.02%

Pは不純物であり、低いほどよく、含有量が0.02%を超えると溶接性を劣化させる。しかし、0.002%未満まで低下させると脱P処理のコストが増加する。従って、Pを0.002~0.02%の範囲とすることが好ましい。

【0044】S: 0.01%以下

Sは不純物であり、低いほどよく、含有量が0.01%を超えると熱間加工性を劣化させる。従って、Sを0.01%以下とすることが好ましい。

【0045】N: 0.15~0.3%

Nは好ましくは、0.15%以上添加することにより、鋼のオーステナイト組織をより安定化させ、脆い金属間化合物の析出抑止効果が確実に得られる。

【0046】本発明の高耐食クラッド鋼の適用形態としては、プラント設備の反応容器用の構造体ないし流通管として用いることが、最も適している。さらに、反応容

器の内部構造や制御装置のケーシング等として用いても、好適な耐食性と機械的性質を発揮しうる。

【0047】

【実施例】合せ材として、表1に示す化学成分を有するステンレス鋼を真空誘導溶解にて溶製し、鑄造後1200℃に均熱し、熱間圧延を施して30mm厚の鋼板を製造した。熱間圧延後の鋼板については、耳割れ状況及び表面疵の発生状況をまず評価した。

【0048】引き続き表面欠陥等の研削除去および接合予定面の研磨調整を実施した後、同様に接合予定面を研磨調整した90mm厚の炭素鋼スラブと組合せて、90mm+30mm+30mm+90mm計240mm厚さに重ね合せた。これら2組のクラッドの界面を真空脱気して四周を溶接封止して、サンドイッチ型クラッドスラブとした。

【0049】このクラッドスラブを1150℃に均熱し、圧下比10で熱間圧延を施し、全体を24mm厚の板とした後、母材厚9mm、合せ材厚3mmのクラッド鋼2組に切断分離して製品とした。クラッド鋼の合せ材表層より、135mm×5mm×1mmの試験片を圧延方向に切り出し、表面研磨仕上げで腐食試験に供した。

【0050】

【表1】

No.	化学成分(mass %)														鋼合せ材 腐食速度* g/m <sup>2</sup> h	熱間 加工性
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	W	N	その他	R		
1	0.004	0.12	0.13	0.008	0.001	0.77	18.2	0.01	20.3	4.9	0.0	0.23		65.66	0.482	○
2	0.008	0.13	0.14	0.007	0.000	0.71	31.2	0.03	22.1	4.4	0.1	0.22	Al:0.1	78.28	0.374	○
3	0.006	0.15	0.11	0.006	0.000	2.73	40.5	0.03	23.2	4.7	0.0	0.22	Ti:0.33	93.74	0.288	○
4	0.006	0.18	1.47	0.006	0.001	1.51	21.5	0.01	24.0	4.0	1.2	0.21	Zr:0.11	72.43	0.471	○
5	0.005	0.28	1.60	0.004	0.001	1.51	21.8	0.01	25.0	4.4	0.0	0.22		73.15	0.463	○
6	0.016	0.24	1.05	0.005	0.000	1.03	17.6	0.01	24.4	4.7	0.0	0.26		69.58	0.503	○
7	0.007	0.11	0.17	0.007	0.001	0.11	22.1	0.01	21.3	3.0	1.2	0.21		63.43	0.598	○
8	0.005	0.20	0.79	0.004	0.001	2.81	26.1	0.02	20.3	4.6	0.0	0.19		75.46	0.450	○
9	0.010	0.22	0.31	0.006	0.000	1.44	25.5	0.02	24.9	4.2	0.0	0.23		76.04	0.469	○
10	0.008	0.14	0.18	0.008	0.000	1.46	24.3	0.02	26.6	2.1	0.6	0.20		68.48	0.537	○
11	0.007	0.18	0.15	0.005	0.000	0.82	21.0	0.01	22.5	4.5	0.0	0.21		68.64	0.517	○
12	0.007	0.18	1.52	0.004	0.000	1.49	22.3	0.01	24.6	4.6	0.0	0.22	B:0.004	74.03	0.443	○
13	0.008	0.24	1.05	0.005	0.000	1.00	19.2	0.01	24.4	4.3	0.0	0.20	Ca:0.003	68.04	0.525	○
14	0.005	0.27	0.12	0.008	0.000	1.45	20.2	0.01	25.1	4.1	0.0	0.22	Ce:0.03	70.30	0.534	○
15	0.018	0.25	0.18	0.007	0.001	0.74	18.4	0.00	24.5	4.3	0.0	0.21	Ti:0.36	67.05	0.535	○
16	0.014	0.19	0.24	0.006	0.000	1.33	19.9	0.01	21.0	4.4	0.0	0.18	Ta:1.2	65.93	0.591	○
17	0.013	0.22	0.22	0.008	0.000	1.32	20.3	0.01	21.9	4.5	0.0	0.21	Ti:0.25,Nb:0.44	68.34	0.532	○
18	0.015	0.25	0.23	0.006	0.001	1.43	22.8	0.01	23.1	5.0	0.0	0.19	B:0.003,Ti:0.33	73.83	0.464	○
19	0.007	0.14	1.03	0.008	0.000	0.97	22.6	0.01	25.2	4.4	0.0	0.20	B:0.004,Ca:0.003 La:0.03	72.59	0.488	○

$$R = \text{Cr} + (\text{Ni} + \text{Co} + 2\text{Cu}) + 4.1(\text{Mo} + 1/2 \text{W}) + 24\text{N}$$

○:良好

【0051】腐食試験は、トリクロロエチレン分解処理プラントの反応容器環境を模擬し、2%トリクロロエチレン、等モルの水酸化ナトリウム、及び等モルの過酸化水素を加えた純水中に浸漬して行った。測定は、温度550℃、圧力35MPaで1時間保持して腐食量を測定し、減肉速度に換算して評価した。以上の評価結果についても、表1にまとめて示す。

【0052】本発明鋼合せ材の熱間加工性は、割れや疵の発生がなく（表では○印）良好に圧延できた。また、トリクロロエチレン分解処理プラントの反応容器模擬環境の腐食速度（表では腐食速度\*の欄）は、目標とする0.6g/m<sup>2</sup>h(=0.66mm/year)未満の腐食速度が達成できている。

50 【0053】この腐食速度の目標値(=0.66mm/year)が維

持できれば、装置寿命を5年と想定した場合の減肉相当厚さは3.3mmであって、適用可能なクラッド鋼の板厚としては、例えば、6mm+3.3mm～11mm+3.3mmが考えられ、実用プラント向けに好適である。これは、1 ton/dayの工業的処理プラントで想定されている肉厚10～15mmのソリッド反応容器と同等の耐食性と機械的性質を備え、素材コストはソリッド使用の場合に比較して30～40%と推定される。

【0054】合せ材の化学成分が本発明の範囲に入らな

い比較鋼についても、同様に合せ材の真空溶解・鑄造・熱間圧延の工程を経て、耳割れ・表面疵の評価を行った。その後、表面機械加工および接合予定面の調整・母材炭素鋼とのスラブと組立・界面脱気・クラッド圧延という工程を経て、合せ材表層の耐食性の評価を実施した。比較鋼の合せ材の化学成分及び評価結果を、表2にまとめて示す。

【0055】

【表2】



13

14

No	化学成分 (mass %)													クラッド合せ材 腐食速度* g/m <sup>2</sup> h	熱間 加工性
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	W	N	その他	R	
1	0.026	0.24	0.81	0.007	0.000	1.48	20.2	0.01	21.3	4.5	0.0	0.22		68.20	○
2	0.004	0.22	0.87	0.006	0.000	0.04	19.8	0.01	20.7	4.3	0.0	0.23		63.74	○
3	0.006	0.23	0.13	0.008	0.000	3.06	18.7	0.01	26.1	4.1	0.0	0.24		73.50	×
4	0.004	0.20	0.11	0.005	0.001	0.77	15.2	0.02	25.1	4.6	0.0	0.22		66.00	○
5	0.005	0.21	0.14	0.006	0.001	0.76	17.9	0.01	24.7	4.5	1.7	0.23		71.59	○
6	0.004	0.19	0.16	0.007	0.000	0.76	24.0	0.02	18.9	4.7	0.0	0.21		68.75	○
7	0.005	0.17	0.33	0.006	0.001	1.16	23.5	0.01	27.8	4.4	0.0	0.20		76.47	×
8	0.005	0.19	0.25	0.008	0.000	1.52	25.1	0.02	21.5	1.4	0.6	0.23		62.15	○
9	0.006	0.25	0.31	0.004	0.001	1.49	25.0	0.02	22.4	7.1	0.0	0.23		85.03	○
10	0.011	0.18	1.07	0.006	0.000	1.51	23.1	0.01	23.0	3.9	0.8	0.21	B: 0.015	71.80	△
11	0.008	0.22	1.35	0.007	0.001	1.46	25.3	0.02	24.6	3.2	1.1	0.22	Zr: 0.05	73.50	△
12	0.006	0.20	0.14	0.007	0.000	1.44	24.9	0.02	24.4	4.6	0.0	0.22	Ca: 0.03	76.34	△
13	0.007	0.27	1.54	0.004	0.001	1.43	22.1	0.01	22.5	4.8	0.0	0.22	Al: 0.4	72.43	×
14	0.008	0.21	0.89	0.008	0.000	0.78	21.7	0.01	20.1	4.2	0.0	0.24	Y: 0.12	66.35	△
15	0.005	0.33	0.87	0.005	0.000	1.76	20.4	0.01	24.5	4.5	0.0	0.19	Ti: 0.54	71.44	△
16	0.004	0.29	0.22	0.004	0.000	1.44	18.8	0.00	21.0	3.7	0.0	0.20	V: 1.2	62.65	△
17	0.004	0.26	0.18	0.008	0.000	1.43	20.9	0.01	21.9	3.5	0.0	0.18	La: 1.7	64.34	△
18	0.014	0.22	0.25	0.007	0.000	1.43	17.9	0.01	20.1	3.3	0.0	0.20		59.20	○
19	0.006	0.15	0.22	0.005	0.000	1.47	22.4	0.01	25.2	4.6	0.0	0.21	B: 0.004, Ca: 0.003 La: 0.05	74.45	△

下線は本発明範囲外の数値を示す。

$$R = Cr + (Ni + Co + 2Cu) + 4.1(Mo + 1/2 W) + 24N$$

○: 良好  
×: 低延性割れ/耳割れ  
△: 表面疵

〔0056〕比較鋼の合せ材の熱間加工性については、割れ、表面疵が発生したものとあり、表に×印、△印で示す。割れが発生したものと（×印）は、金属間化合物の析出に関連すると思われる高温での低延性割れ、もしくは粒界強度の不足に起因すると思われる耳割れが発生し

たものである。表面疵が発生したもの（△印）も、同様の原因によるものと思われる。比較鋼の耐食性については、腐食速度の上記目標値0.6g/m<sup>2</sup>hを超えるものもある。

〔0057〕このように、表1に示す発明鋼では、添加

元素の適切な組合せにより、全ての例について熱間加工性、耐食性の双方とも良好である。一方、表2に示す比較鋼では、合せ材の熱間加工性もしくは耐食性のいずれかに難があり、双方を両立させることができない。以上より、本発明の用途に対して本発明の規定が有効であることがわかる。

【0058】

【発明の効果】本発明の高耐食クラッド鋼は、合せ材の化学成分を適切に調製することにより、超臨界水・亜臨界水酸化プラントに適用することが可能である。その結\*10

\* 果、反応容器用構造体、流通管、反応容器の内部構造等に好適な耐食性と機械的性質を発揮でき、しかも経済性の障害を克服しうる。すなわち、工業的な有害廃棄物のSCWO（超臨界水酸化）処理プラントの装置製造に見通しを得られ、産業上極めて有益な効果が得られると同時に、環境関連産業の創成に貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合せ材の耐食性指数Rと高温高圧水酸化環境での腐食速度の関係を示す図。

【図1】

